

(8)



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Off nl ungsschrift**
⑩ **DE 44 24 085 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 24 085.6
㉑ Anmeldetag: 11. 7. 94
㉒ Offenlegungstag: 18. 1. 96

㉓ Int. Cl.⁸:
A 23 P 1/04
A 23 L 1/052
A 23 J 3/16
A 23 K 1/14
A 23 L 1/03
A 23 L 1/29
A 23 L 1/30
A 23 L 1/302
A 23 L 1/303
// A23K 1/16, C02F
1/68, A23L 2/26, A21D
2/36, A23L 1/187

DE 44 24 085 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Dobler, Walter, Dr., 69126 Heidelberg, DE; Eckhardt,
Heinz, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Sambale,
Clemens, Dr., 67459 Böhl-Ingelheim, DE; Schweikert,
Loni, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Kah, Astrid, Dr.,
67435 Neustadt, DE

㉖ Kaltwasserdispergierbare Zubereitungen fettlöslicher Wirkstoffe
㉗ Verwendung von teilabgebautem Sojaprotein als Schutz-
kolloid für fettlösliche Wirkstoffe.

DE 44 24 085 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von teilabgebauten S-japroteinen als Schutzkolloide für fettlösliche Wirkstoffe.

Weiterhin betrifft die Erfindung Zubereitungen enthaltend fettlösliche Wirkstoffe und teilabgebaute Sojaproteine sowie die Verwendung solcher Zubereitungen.

Fettlösliche Wirkstoffe wie Vitamine und Carotinoide spielen eine bedeutende Rolle in der menschlichen und tierischen Ernährung, sei es als essentielle Substanzen wie die Vitamine oder Proteine, oder aber, speziell bei den Carotinoiden, als natürliche oder naturidentische Farbstoffe, die vielen Lebens- oder Futtermitteln eine charakteristische Färbung verleihen.

Gemeinsam ist diesen fettlöslichen Wirkstoffen, daß sie in ihrer reinen Form nur schwer oder gar nicht handhabbar sind, da es sich um oxidationsempfindliche Substanzen handelt. Des weiteren ist für eine optimale Resorbierbarkeit oder Färbewirkung eine Feinverteilung des Wirkstoffs von Vorteil. Zusätzlich ist häufig eine Wasserdispergierbarkeit der Wirkstoffe erwünscht. Deshalb werden diese Stoffe häufig in Form von Emulsionen oder Trockenpulvern angeboten, wobei die Wirkstoffe entweder in reiner Form oder als Lösung in einem physiologisch verträglichen Öl feinzerteilt in einem Schutzkolloid eingebettet sind.

Die Empfindlichkeit von öllöslichen Vitaminen und Carotinoiden gegenüber Sauerstoff stellt an die Matrix, in die die Substanzen eingebettet werden, hohe Anforderungen. Die Schutzkolloid-Hülle muß, um oxidative Zersetzungsprozesse wirkungsvoll zu verhindern, eine gute Sauerstoffbarriere darstellen. Häufig wird daher Gelatine verwendet, die hervorragende stabilisierende Eigenschaften aufweist.

Nach der EP-A 0 347 761 eignet sich auch Fischgelatine als Schutzkolloid für fettlösliche Substanzen.

Nachteilig an Gelatinen sind jedoch deren stark klebende Eigenschaften. Mit den für flüssige Systeme üblichen Trocknungsmethoden wie die Sprühtrocknung oder Sprühwirbelbett-Trocknung kann es bei Verwendung von gelatinehaltigen Produkten zu Fadenbildung oder Verbackungen kommen.

In andere oft verwendete Schutzkolloide wie Gummi arabicum, Stärke, Dextrine, Pektin oder Tragant lassen sich häufig nur relativ geringe Konzentrationen von fettlöslichen Substanzen einbetten. Darüber hinaus stand insbesondere Gummi arabicum in der Vergangenheit infolge von Mißernten nicht immer und in ausreichender Qualität zur Verfügung.

Synthetische Kolloide wie Polyvinylpyrrolidon oder partialsynthetische Polymere wie Cellulosederivate zeigen ebenfalls eine begrenzte Emulgierkapazität und werden vor allem im Lebensmittelbereich nicht immer akzeptiert.

Weiterhin ist es sich bekannt, natürliche pflanzliche Proteine wie Sojaproteine als Schutzkolloide für fettlösliche Substanzen einzusetzen. Solche Präparate weisen aber ebenfalls eine Reihe von Nachteilen auf, die durch die proteintypischen Eigenschaften bedingt sind. Insbesondere sind hier zu nennen: eine häufig ausgeprägte Flockungsneigung bei Hitzeeinwirkung oder in Gegenwart von Salzen sowie nicht immer ausreichende Emulgierkapazität. Außerdem weisen die so hergestellten Produkte oft eine ungenügende Kaltwasserdispergierbarkeit auf. Darüber hinaus können Pflanzenproteine stark die Viskosität von flüssigen wasserhaltigen Systemen erhöhen, wodurch die Herstellung von Verarbeitung solcher Produkte eingeschränkt sein kann.

Der Einsatz von teilhydrolysierten Sojaproteinen als Ersatz für Schaummittel auf Eiweißbasis in Lebensmitteln ist aus der US-A 3 932 672 und der US-A 4 015 019 bekannt. Teilhydrolysierte Sojaproteine können auch zur Proteinanreicherung von Erfrischungsgetränken eingesetzt werden (H.S. Olsen und J. Adler-Nissen, Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und Verfahrenstechnik, 31 (8), S. 259—360, 1980).

Aus der US-A 4 293 574 ist die Herstellung von mayonnaise-ähnlichen Lebensmitteln bekannt, wobei als Ersatzmittel für Eier spezielle alkoholdenaturierte und teilhydrolysierte Sojaproteine eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, geeignete Schutzkolloide für fettlösliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Carotinoide sowie Zubereitungen daraus zu finden.

Demgemäß wurde die Verwendung von teilabgebauten Sojaproteinen als Schutzkolloid und Zubereitungen von fettlöslichen Wirkstoffen gefunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, geeignete Schutzkolloide für fettlösliche Wirkstoffe zu finden, die keine verarbeitungstechnischen Nachteile mit sich bringen und auf einfache Weise die Herstellung von stabilen, kaltwasserdispergierbaren Zubereitungen fettlöslicher Wirkstoffe ermöglichen.

Erfindungsgemäß werden als Schutzkolloide für fettlösliche Wirkstoffe teilabgebaute Sojaproteine verwendet, welche vorzugsweise einen Abbaugrad ("DH": "degree of hydrolysis") von 0,1 bis 5%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3%, aufweisen. Der Abbaugrad "DH" ist folgendermaßen definiert:

$$DH = \frac{\text{Anzahl der gespaltenen Peptidbindungen}}{\text{Gesamtzahl der Peptidbindungen}} \times 100 \%$$

Der Abbaugrad kann gemäß der sogenannten "pH-Stat-Methode" bestimmt werden, wie von C.F. Jacobsen et al. in "Methods of Biochemical Analysis", Vol. IV, S. 171—210, Interscience Publishers Inc., New York 1957, beschrieben.

Der Teilabbau erfolgt in der Regel enzymatisch, wobei als geeignete Enzyme Proteasen aus Pflanzen, Mikroorganismen, Pilzen oder tierische Proteasen in Betracht kommen. Vorzugsweise erfolgt der Teilabbau mit der pflanzlichen Protease Bromelain.

Als Sojaproteine werden üblicherweise handelsübliche Sojaprotein-Isolate und -Konzentrate mit Proteingehalten von 70 bis 90 Gew.-% eingesetzt, wobei die restlichen 10 bis 30 Gew.-% m. hr oder weniger undefinierte

andere Pflanzenbestandteile darstellen. Die Sojaprotein-Isolate werden in wäßrigem Medium mit dem Enzym inkubiert, vorzugsweise bei Temperaturen von 50 bis 70°C und pH-Werten von 7 bis 9. Das geeignete Verhältnis Protein zu Enzym kann im Einzelfall für den gewünschten Abbaugrad in für den Fachmann einfachen Laborversuchen ermittelt werden.

Die wäßrigen Sojaproteinhydrolysat-Lösungen werden in der Regel so hergestellt, daß der Proteingehalt 6 bis 10 Gew.-% beträgt.

Als fettlösliche Wirkstoffe kommen erfindungsgemäß die Vitamine A, D, E und K in Betracht, deren Derivate wie beispielsweise Vitamin-A-Palmitat oder Vitamin-E-Acetat, ebenso wie Carotinoide, beispielsweise β -Carotin, Apocarotinal, Apocarotinsäureethylester, Canthaxanthin, Zeaxanthin, Astaxanthin, Lycopin, Citranaxanthin oder Mischungen der genannten Substanzen.

Die fettlöslichen Wirkstoffe können zu den erfindungsgemäßen Zubereitungen entweder in reiner Form oder als Gemisch mit physiologisch verträglichen Ölen wie beispielsweise Sesamöl, Maiskeimöl, Baumwollsaatöl, Sojabohnenöl oder Erdnußöl zugegeben werden.

Zusätzlich zu den fettlöslichen Wirkstoffen und den teilabgebauten Sojaproteinen können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch übliche Hilfsstoffe enthalten, beispielsweise Zucker und Zuckeralkohole, Stärke oder Stärkederivate, Stabilisatoren wie beispielsweise t-Butyl-hydroxy-toluol, weiterhin auch Emulgatoren wie beispielsweise Ascorbylpalmitat oder Lecithin.

Die Zubereitungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem die fettlöslichen Wirkstoffe entweder in reiner Form oder als Gemisch mit physiologisch verträglichen Ölen oder Fetten in die schmutzkolloidhaltige wäßrige Phase einemulgiert werden. Die Emulgierung kann mit Hilfe üblicher Rührer, Rotor-Stator-Dispergatoren und anderer gebräuchlicher Mischvorrichtungen erfolgen. Es empfiehlt sich, den Emulgiervorgang bei 40 bis 70°C vorzunehmen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können sowohl flüssige als auch feste Zubereitungen sein, wobei feste Zubereitungen bevorzugt sind. Die Herstellung fester Zubereitungen kann auf einfache Weise durch Sprühtrocknung oder Sprühwirbelbett-Trocknung erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten die fettlöslichen Wirkstoffe in Mengen von 2 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff und Schutzkolloid.

Der Gehalt an Wirkstoff in den Zubereitungen richtet sich nach der jeweiligen Verwendung und kann entsprechend eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich hervorragend zur Verwendung in der Tierernährung, als Zusatz zu Futtermitteln oder, aufgrund ihrer guten Kaltwasserdispersierbarkeit, als Trinkwasserzusatz. Weiterhin eignen sich carotinoidhaltige Zubereitungen als Lebensmittelfarbstoffe, speziell für Erfrischungsgetränke. Die Zubereitungen können auch anderen Lebensmitteln zugegeben werden, beispielsweise Backmischungen oder Puddingpulvern.

Ebenso eignen sich die Zubereitungen hervorragend für die Herstellung von Präparaten zur Nahrungsmittelergänzung mit Vitaminen.

Beispiele

In den nachstehenden Beispielen 1, 2, 4 und 5 wurden handelsübliche Sojaprotein-Isolate mit einem Proteingehalt von 85 Gew.-% eingesetzt. In Beispiel 3 wurde ein Konzentrat mit einem Proteingehalt von 65 Gew.-% verwendet.

Bei dem verwendeten Enzym Bromelain handelte es sich um ein handelsübliches Enzym (2m-Ansom-E/mg der Fa. Merck).

Die Sprühtrocknung der Emulsionen erfolgte jeweils in einem Sprühtrockner "Minor" der Fa. Niro, wobei die Turmeingangstemperatur 140°C und die Turmausgangstemperatur 90°C betrug.

Die Einstellung der pH-Werte erfolge jeweils mit 1 m wäßriger NaOH.

Beispiel 1

In einem 2 l Becherglas wurden 600 ml Wasser und 45 g Sojaprotein-Isolat vorgelegt und unter Rühren auf 60°C erwärmt. Dann wurde der pH auf 9,0 eingestellt. 0,46 g Bromelain zugegeben und 30 Minuten lang bei 60°C weitergerührt. Anschließend wurde der pH erneut auf 9,0 eingestellt. Anhand des Natronlauge-Verbrauchs ließ sich ein DH-Wert von 5 berechnen. Das Gemisch wurde mit einem Tauchsieder für 2 Minuten zum Kochen gebracht, wiederum auf 60°C abgekühlt und das verdampfte Wasser ergänzt. Dann wurden dem Gemisch 80 g Glucosesirup (80%) und 5,0 g Ascorbylpalmitat zugegeben und durch kurzes Rühren mit einem Ultraturax (2000 U/Min) untergemischt. Daraufhin wurden 55 g Vitamin-A-Acetat (stabilisiert, 2,1 Mio IE/g) einemulgiert und die Emulsion 30 Minuten lang mit dem Ultraturax (9000 U/min) weiterbehandelt, wobei durch gelegentliches Kühlen mit einem Wasserbad (20°C) die Emulsionstemperatur zwischen 55°C und 65°C gehalten wurde. Die Emulsion wurde dann sprühgetrocknet.

Das erhaltene Pulver weist einen Vitamin-A-Acetat-Gehalt von 5,063 Mio IE/g auf.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurden 45 g Sojaprotein-Isolat in 600 ml Wasser mit 0,19 g Bromelain teilabgebaut, mit 80 g Glucosesirup (80%) sowie 5 g Ascorbylpalmitat versetzt, und dann 60 g D/L-alpha-Tocopherol einemulgiert. Der ermittelte Abbaugrad für das Sojaprotein lag bei 2,9%. Die Emulsion wurde wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet und sprühgetrocknet.

Das Pulver wies einen Tocopherol-Gehalt von 33 Gew.-% auf.

Beispiel 3

5 In einem 1 l Becherglas wurden 300 ml Wasser und 34 g Sojaprotein-Konzentrat (Proteingehalt 65%) vorgelegt und unter Rühren mit einem Magnetrührer auf 60°C erwärmt. Dann wurde der pH auf 8,0 eingestellt, 0,05 g Bromelain zugegeben und 30 Minuten lang bei 60°C weitergerührt. Anschließend wurde der pH erneut auf 8,0 eingestellt, das Gemisch anschließend für 2 Minuten zum Kochen erhitzt, mit 90 g Glucosesirup (80%) sowie 3,5 g Ascorbylpalmitat versetzt und mittels Ultraturrax (2000 U/min) kurz gemischt. Der Abbaugrad des Proteins betrug 1,6%.

10 In einem 100 ml Rundkolben wurden 27 g einer 30gew.-%igen Apo-8'-carotinsäure-ethylester-Dispersion in einem mittelkettigen Triglycerid ("Miglyol-810") mit Tocopherol stabilisiert und unter Rühren mit einem Flügelrührer in einem Ölbad bei 180°C gelöst. Die heiße ölige Lösung wurde in die wäßrige Phase einemulgiert und bei 9000 U/Min über 20 Minuten mit dem Ultraturrax dispergiert, wobei durch Kühlen mit einem Eisbad die Emulsionstemperatur bei ca. 60°C gehalten wurde. Die Emulsion wurde in einem Sprühtrockner getrocknet.

15 Der Apo-8'-carotinsäure-ethylester-Gehalt im Trockenpulver betrug 5%.

Beispiel 4

20 Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 1 l Becherglas 20 g Sojaprotein-Isolat in 280 ml Wasser mit einem 0,002 g Bromelain teilabgebaut, mit 110 g Glucosesirup (80%) sowie 2,6 g Ascorbylpalmitat versetzt und mittels Ultraturrax (2000 U/Min) kurz gemischt. Der Abbaugrad des Proteins betrug 0,1%.

In einem 100 ml Rundkolben wurden 21,7 g einer 20%igen Citranaxanthin-Dispersion in einem mittelkettigen Triglycerid ("Miglyol 810") mit Tocopherol stabilisiert und unter Rühren bei 180°C gelöst. Die heiße ölige Lösung wurde in die wäßrige Phase einemulgiert und bei 9000 U/Min über 20 Minuten mit dem Ultraturrax dispergiert, wobei durch Kühlen mit einem Eisbad die Emulsionstemperatur bei ca. 60°C gehalten wurde.

25 Der Citranaxanthin-Gehalt im Trockenpulver betrug 3,0%.

Beispiel 5

30 Analog zu Beispiel 1 wurden in einem 1 l Becherglas 20 g Sojaprotein-Isolat in 280 ml Wasser mit 0,05 g Bromelain teilabgebaut. Der Abbaugrad betrug 2,2%. Nach Zugabe von 110 g Glucosesirup (80%) sowie 2,6 g Ascorbylpalmitat wird das Gemisch mittels Ultraturrax (2000 U/Min) kurz gemischt.

In einem 100 ml Rundkolben wurden 21,6 g einer 20%igen β -Carotin-Dispersion in Erdnußöl mit Tocopherol stabilisiert und unter Rühren mit einem Flügelrührer in einem Ölbad bei 180°C gelöst. Die heiße ölige Lösung wurde vorsichtig in die wäßrige Phase einemulgiert und bei 9000 U/Min über 20 Minuten mit dem Ultraturrax dispergiert, wobei durch Kühlen mit einem Eisbad die Emulsionstemperatur bei ca. 60°C gehalten wurde. Die Emulsion wurde im Sprühtrockner getrocknet.

35 Der β -Carotin-Gehalt im Trockenpulver betrug 2,9%.

40 Orangeade-Getränke und Multivitaminsäfte, die mit einer erfindungsgemäßen β -Carotin-haltigen Zubereitung hergestellt wurden, wiesen im Vergleich zu solchen, die unter Verwendung von Gelatine oder nativem Sojaprotein hergestellt wurden, eine brillantere Farbe und höhere Klarheit auf.

Patentansprüche

- 45 1. Verwendung von teilabgebauten Sojaproteinen als Schutzkolloide für fettlösliche Wirkstoffe.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die teilabgebauten Sojaproteine einen Abbaugrad von 0,1 bis 5% aufweisen.
3. Kaltwasserdispergierbare Zubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile fettlösliche Wirkstoffe und als Schutzkolloid teilabgebaute Sojaproteine.
- 50 4. Zubereitungen nach Anspruch 3, welche in fester Form vorliegen.
5. Zubereitungen nach Anspruch 3 oder 4, enthaltend als fettlösliche Wirkstoffe die Vitamine A, D, E oder K oder ein Carotinoid oder Gemische dieser Wirkstoffe.
6. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 3 bis 5, enthaltend 2 bis 40 Gew.-% eines fettlöslichen Wirkstoffes, bezogen auf die Gesamtmenge von Wirkstoff und Schutzkolloid.
- 55 7. Verwendung der Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6 in der Tierernährung.
8. Verwendung der Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6 als Zusätze in menschlichen Nahrungsmitteln.
9. Verwendung der Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6 zur Ergänzung der menschlichen Nahrung.
- 60
- 65